

N547



REC'D. 18 FEB 2003

WIPO PCT

REC'D 18 FEB 2003

WIPO PCT

## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

BEST AVAILABLE COPY

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 09 JAN. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

## CONFIRMATION COPY

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (1) 42 93 59 30  
www.inpi.fr

# BREVET D'INVENTION

26bis, rue de Saint-Pétersbourg  
75800 Paris Cédex 08  
Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété intellectuelle-livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES: 14 janv. 2002 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL: 0200388 DÉPARTEMENT DE DÉPÔT: 75 DATE DE DÉPÔT: <p style="text-align: center;"><b>14 JAN. 2002</b></p>	Alain CATHERINE CABINET HARLE ET PHELIP 7, rue de Madrid 75008 PARIS France
Vos références pour ce dossier: FR64547N	

<b>1 NATURE DE LA DEMANDE</b>			
Demande de brevet			
<b>2 TITRE DE L'INVENTION</b>			
PROCÉDE DE TRAITEMENT D'UN VERRE OPHTALMIQUE			
<b>3 DECLARATION DE PRIORITE OU REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE FRANCAISE</b>		Pays ou organisation	Date N°
<b>4-1 DEMANDEUR</b>			
Nom	ESSILOR INTERNATIONAL-COMPAGNIE GENERALE D'OPTIQUE		
Rue	147, rue de Paris		
Code postal et ville	94227 CHARENTON CEDEX		
Pays	France		
Nationalité	France		
Forme juridique	Société anonyme		
<b>5A MANDATAIRE</b>			
Nom	CATHERINE		
Prénom	Alain		
Qualité	CPI: bm [92-1045		
Cabinet ou Société	CABINET HARLE ET PHELIP		
Rue	7, rue de Madrid		
Code postal et ville	75008 PARIS		
N° de téléphone	0153046464		
N° de télécopie	0153046400		
Courrier électronique	cabinet@harle.fr		
<b>6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS</b>		Fichier électronique	Pages Détails
Description	desc.pdf	17	
Revendications	V	2	16
Dessins		2	3 fig., 3 ex.
Abrégé	V	1	
Désignation d'inventeurs			
Listage de séquences			
Rapport de recherche			
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>			
Etablissement immédiat			

## 1er dépôt

9 REDEVANCES JOINTES	Devise	Taux	Quantité	Montant à payer
062 Dépôt	EURO	35.00	1.00	35.00
063 Rapport de recherche (R.R.)	EURO	320.00	1.00	320.00
068 Revendication à partir de la 11ème	EURO	15.00	6.00	90.00
Total à acquitter	EURO			445.00
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE				
Signé par	Alain CATHERINE			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

L'invention concerne un procédé d'obtention d'un verre ophtalmique comportant deux faces principales dont l'une au moins porte une fine couche extérieure organique ou minérale modifiant les propriétés de surface du verre.

Plus précisément, le procédé permet l'obtention d'un verre ophtalmique  
5 comportant deux faces principales, chacune porteuse d'un revêtement multicouches dont la couche extérieure est une fine couche à propriétés hydrophobe et/ou oléophobe.

Typiquement, les verres ophtalmiques porteurs d'un revêtement multicouches sont obtenus par dépôt, en surface des verres, de matériaux  
10 évaporés, dans des enceintes à vide.

Selon un agencement classique, les verres sont disposés sur un carrousel rotatif ou calotte, installé en partie supérieure de l'enceinte à vide, et dans lequel sont aménagés des emplacements, plus particulièrement des orifices circulaires, au dessus desquels on vient positionner les verres.

15 Par convention, on appellera :

- zone de traitement : la zone située dans la partie inférieure de l'enceinte :  
comprenant la source de matériau à déposer et délimitée par la surface  
interne inférieure de l'enceinte, et la surface du carrousel rotatif.
- verre rond : un verre circulaire.

20 Chaque verre rond est maintenu en contact avec le carrousel par sa périphérie et sa face à revêtir est orientée vers la zone de traitement.

Plus précisément, chaque verre est disposé sur une pièce de maintien indépendante en forme de bague annulaire dont le diamètre est très légèrement inférieur au diamètre du verre de sorte que le verre repose sur la bague  
25 seulement sur sa périphérie. La bague comporte également des moyens élastiques assurant le bon positionnement du verre.

L'assemblage ainsi constitué est ensuite disposé au dessus de l'orifice du carrousel choisi, la bague reposant alors sur la périphérie de l'orifice et étant rendue solidaire du carrousel par des moyens de blocage appropriés.

30 Le matériau à évaporer est placé dans un creuset, disposé en partie inférieure de l'enceinte à vide, et chauffé, généralement au moyen d'un faisceau d'électrons dirigé sur le creuset, ou par une simple source à effet Joule, selon la nature du matériau à évaporer.

La matériau évaporé vient alors se déposer sur la face à traiter. Lorsque l'épaisseur souhaitée est obtenue, on stoppe l'évaporation du premier matériau puis on procède à l'évaporation du matériau suivant.

Généralement, on traite en totalité l'une des faces du verre ophtalmique, puis celui-ci est retourné, de façon à orienter la face non traitée vers la source  
5 de matériau à déposer, puis on soumet cette face du verre à un traitement, généralement identique à celui de la première face.

Un des problèmes techniques rencontrés lors des opérations de traitement de la deuxième face est qu'il faut préserver l'intégrité des couches  
10 déposées sur la première face, et tout particulièrement l'intégrité de la couche extérieure.

Ce problème est d'autant plus crucial que la couche extérieure du verre ophtalmique, ayant essentiellement pour but de modifier les propriétés d'énergie de surface, présente une épaisseur très faible, généralement moins de  
15 30 nm, et le plus souvent de 1 à 20 nm et mieux de 1 à 10 nm. Dans le cas de couches spécifiques, telles que des couches hydrophobes et/ou oléophobes, les épaisseurs peuvent atteindre seulement 2 à 10 nm, voire 2 à 5 nm.

Or, il est parfois nécessaire de soumettre la surface du substrat à des traitements avec des espèces plus énergétiques que des molécules évaporées  
20 (plus précisément, d'énergie supérieure à 0,1 eV), ou des espèces réactives, c'est à dire des espèces différentes l'une de l'autre, qui mises en contact sont susceptibles de réagir chimiquement à la surface du substrat.

En particulier, avant dépôt du revêtement multicouches, le verre ophtalmique peut faire l'objet d'une préparation de surface, tel qu'un  
25 bombardement ionique (en particulier de gaz rares, d'oxygène ou leur mélanges, d'azote ou d'air), un traitement par plasma, ou dans le cas de verres minéraux, un traitement par effluvage (typiquement traitement par plasma d'oxygène à une pression de  $10^{-2}$  mbars).

Un tel traitement d'activation peut également être effectué afin de  
30 préparer la surface d'une des couches déposées, avant le dépôt de la couche ultérieure.

L'objectif recherché est alors essentiellement d'augmenter l'adhérence des traitements.

Il est également possible d'appliquer un bombardement ionique en surface du verre lors de l'évaporation des matériaux constituant les couches, pour améliorer les propriétés mécaniques, en particulier densifier la couche.

5 Ce procédé est classique et connu sous l'appellation de « dépôt par assistance ionique », ou IAD.

Bien que le traitement s'effectue avant tout sur la face non encore traitée, les espèces générées pour les besoins du traitement d'activation ou de densification sont hautement énergétiques et/ou réactives et sont susceptibles d'altérer les dépôts déjà effectués sur la face arrière des verres, en particulier  
10 ceux situés les plus proches de la zone de traitement, c'est à dire les verres situés sur la partie périphérique du carrousel, ou couronne extérieure.

Par ailleurs, il est devenu fréquent de traiter des verres non plus ronds, comme c'était classiquement le cas, mais des verres dits « précalibrés » dont on a minimisé l'épaisseur en fonction de la monture qui leur est destinée ainsi  
15 que des caractéristiques de vision du porteur (écart pupillaire,...) et qui présentent la caractéristique d'avoir une forme globalement proche du verre final prêt au montage.

Pour la fixation d'un tel verre précalibré, dont la forme n'est plus circulaire et les dimensions sont inférieures à celles de la pièce de maintien, on  
20 a recours à une pièce intermédiaire, s'adaptant dans la pièce de maintien.

Cette pièce intermédiaire, est globalement conformée aux dimensions du verre précalibré afin d'enserrer celui-ci par sa périphérie et vient s'emmancher à force dans la pièce de maintien. Ainsi, est possible l'adaptation du verre précalibré dans la pièce de maintien précédemment décrite.

25 Le traitement de ces verres par des dispositifs classiques constitue une difficulté.

En effet, contrairement au cas d'un verre rond, la surface du verre précalibré ne recouvre pas la totalité de l'orifice circulaire du carrousel au dessus duquel l'assemblage verre/ pièce intermédiaire/pièce de maintien est  
30 placé et, par conséquent, une partie importante de l'orifice circulaire constitue une ouverture pour le passage des espèces énergétiques et/ou réactives.

Ainsi, la face du verre opposée à la zone de traitement devient plus accessible aux espèces énergétiques et/ou réactives et donc susceptible d'être dégradée.

L'invention a pour objet de fournir un procédé permettant de diminuer voire supprimer tout problème de dégradation de la fine couche extérieure opposée à la zone de traitement et consiste en un procédé de traitement d'un verre ophtalmique comportant deux faces principales dont une première face

- 5 comporte une fine couche extérieure, organique ou minérale, comprenant :
- au moins une étape de traitement de la seconde face du verre par des espèces énergétiques et/ou réactives capables d'effectuer une attaque physique et/ou une modification chimique de surface,
  - optionnellement, au moins une ou plusieurs étapes de dépôt de couches
  - 10 minérale(s) ou organique(s) effectuée(s) concomitamment ou postérieurement à l'étape de traitement par lesdites espèces énergétiques et/ou réactives,
  - caractérisé en ce que, avant l'étape de traitement par des espèces énergétiques et/ou réactives, on procède au dépôt d'une couche
  - 15 protectrice temporaire sur la fine couche extérieure organique ou minérale.

L'invention concerne également un verre précalibré dont au moins une des faces comprend une fine couche extérieure organique ou minérale revêtue d'une couche protectrice temporaire.

20 La suite de la description se réfère aux figures annexées qui représentent, respectivement :

Figure 1, une vue schématique d'une machine de traitement sous vide pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention.

Figure 2, une vue schématique du système de fixation d'un verre

25 précalibré dans un orifice circulaire du carrousel de la machine de la figure 1 ;

et

Figure 3, les résultats d'un test de mouillabilité avec un produit de type huileux pour un traitement hydrophobe/oléophobe correct et un traitement hydrophobe/oléophobe dégradé.

30 Le verre traité selon l'invention a déjà été revêtu, sur l'une de ses faces, d'une fine couche extérieure.

La fine couche extérieure, minérale ou organique, est préférentiellement un revêtement de surface hydrophobe et/ou oléophobe et en particulier un revêtement de surface hydrophobe et/ou oléophobe déposé sur un revêtement

35 anti-reflets mono ou multicouche.

Les revêtements hydrophobes et/ou oléophobes sont généralement appliqués sur des verres comportant un revêtement anti-reflets, en particulier en matière minérale, afin de réduire leur tendance marquée à la salissure, par exemple vis à vis des dépôts graisseux.

5      Préférentiellement, les revêtements hydrophobes et/ou oléophobes confèrent une énergie de surface inférieure à 14 mJoules/m<sup>2</sup> et mieux encore inférieure à 12 mJoules/m<sup>2</sup> (les énergies de surface étant calculées selon la méthode Owens-Wendt décrite dans la référence suivante : « Estimation of the surface force energy of polymers » Owens D.K., Wendt R.G. (1969) J. APPL. Polyn. Sci., 13, 1741-1747).

10      Les revêtements hydrophobes et/ou oléophobes sont obtenus par application, sur la surface du revêtement anti-reflets, de composés diminuant l'énergie de surface du verre.

15      De tels composés ont été largement décrits dans l'art antérieur, par exemple dans les brevets US4410563, EP0203730, EP749021, EP844265, EP933377.

Des composés à base de silanes porteurs de groupements fluorés, en particulier de groupement(s) perfluorocarbone ou perfluoropolyéther, sont le plus souvent utilisés.

20      A titre d'exemples, on peut citer des composés de silazane, de polysilazane ou de silicone comprenant un ou plusieurs groupements fluorés tels que ceux cités précédemment.

25      Un procédé connu d'obtention d'une couche hydrophobe et/ou oléophobe consiste à déposer sur le revêtement anti-reflets des composés porteurs de groupements fluorés et de groupements Si-R, R représentant un groupe -OH ou un précurseur de celui-ci, préférentiellement un groupe alcoxy. De tels composés peuvent effectuer, à la surface du revêtement anti-reflets, directement ou après hydrolyse, des réactions de polymérisation et/ou réticulation.

30      L'application des composés diminuant l'énergie de surface du verre est classiquement effectuée par trempé dans une solution dudit composé ou par dépôt en phase vapeur, notamment, ce dernier type de dépôt étant préféré. Généralement, le revêtement hydrophobe et/ou oléophobe a une épaisseur inférieure à 30 nm, le plus souvent de 1 à 20 nm, préférentiellement 1 à 10 nm, et mieux encore de 2 à 5 nm.

35



Avant le dépôt de la couche protectrice, on peut procéder, à titre optionnel, à un contrôle des propriétés optiques du verre, en particulier de ses propriétés anti-reflets.

Si les dépôts sont effectués sous vide, on rétablit la pression  
5 atmosphérique dans l'enceinte, puis on procède au contrôle.

La couche protectrice est déposée directement sur la fine couche extérieure.

D'une manière générale, la couche protectrice doit avoir une épaisseur suffisante pour éviter toute altération ultérieure des propriétés de la couche  
10 fine extérieure lors des différentes étapes de traitement du verre.

L'épaisseur est choisie en fonction de l'énergie des espèces réactives qui peuvent incidemment atteindre la surface de la couche fine extérieure.

Cette énergie peut varier de 40 à 150 eV avec une densité de courant au niveau de la surface du substrat ( verre) de 30 à 700 microampères/cm<sup>2</sup>.

15 L'épaisseur de la couche protectrice varie préférentiellement de 5 nm à 10 microns et la couche protectrice est de préférence continue.

Lorsque la couche protectrice est une couche minérale, en particulier déposée par évaporation, son épaisseur est préférentiellement de 5 à 200 nm.

Lorsque le procédé comporte une étape de traitement par des espèces de  
20 haute énergie tels que des ions provenant d'un canon à ions ou d'un plasma, on choisira des épaisseurs plus importantes pour la couche protectrice.

D'une manière générale, si l'épaisseur de la couche protectrice est trop faible, on risque de protéger insuffisamment la fine couche hydrophobe et/ou oléophobe.

25 Si, au contraire, l'épaisseur de la couche protectrice est trop élevée, en particulier pour les couches protectrices essentiellement minérales, les inventeurs ont trouvé qu'il risque d'apparaître des contraintes mécaniques au sein de la couche, ce qui peut être préjudiciable aux propriétés attendues.

Bien évidemment, le matériau de la couche protectrice doit être tel qu'il  
30 n'altère pas définitivement les propriétés de surface du revêtement hydrophobe et/ou oléophobe et qu'après l'élimination du matériau, les propriétés optiques et de surface du verre sont globalement identiques à celles que le verre possédait avant le dépôt de la couche protectrice.

Préférentiellement, la couche protectrice temporaire est une couche minérale, et particulièrement un fluorure ou un mélange de fluorures métalliques, un oxyde ou un mélange d'oxydes métalliques.

Comme exemples de fluorures, on peut citer le fluorure de magnésium  $\text{MgF}_2$ , de lanthane  $\text{LaF}_3$ , ou de cérium  $\text{CeF}_3$ .

Des oxydes utilisables sont les oxydes de titane, d'aluminium, de zirconium, ou de praséodyme.

Des mélanges d'alumine et d'oxyde de praséodyme sont recommandés.

Un matériau commercial particulièrement recommandé est le PASO2 de la société Leybold.

Comme exemples de couches protectrices temporaires constituées d'une matière organique, on peut citer des couches à base de polytétrafluoroéthylène, par exemple le Téflon®.

La couche protectrice temporaire peut elle-même être multi-couches, en particulier bi-couches.

Dans ce cas, on préfère d'abord déposer, en particulier par évaporation sous vide, sur la fine couche hydrophobe et/ou oléophobe, une première couche de nature minérale, de faible épaisseur (5 à 200 nm), puis on dépose une couche de nature organique sur cette première couche.

Préférentiellement, la couche de nature organique est obtenue par dépôt et durcissement d'un latex.

Les latex convenables sont des latex acryliques ou méthacryliques, ou des latex polyuréthane tels que ceux commercialisés par Baxenden sous la dénomination commerciale : W234 ET W240.

D'une manière générale, la couche de nature organique déposée sur la première couche minérale est d'épaisseur beaucoup plus élevée que celle de la première couche minérale et son épaisseur varie typiquement de 0,2 à 10 microns.

La couche de nature organique constitue une bonne protection mécanique et peut être facilement éliminée, par pelage, par exemple en tirant sur la couche depuis sa périphérie.

De préférence le matériau de la couche de nature organique est choisi de façon à ce que l'adhérence à l'interface entre la première couche, de nature minérale et la deuxième couche, de nature organique, soit plus élevée que celle

à l'interface entre la couche hydrophobe et/ou oléophobe et la première couche, de nature minérale.

Ainsi, lors du pelage de la couche organique, la couche minérale, adhérent à la couche organique, est également éliminée.

5 La couche protectrice peut être déposée par tout procédé classique convenable, en phase vapeur (dépôt sous vide), ou en phase liquide, par exemple par pulvérisation, centrifugation, ou trempé.

10 Généralement, les revêtements anti-reflets, hydrophobe et/ou oléophobe ont été déposés par évaporation, dans des cloches à vide et il est souhaitable de déposer la couche protectrice temporaire par la même technique, ce qui permet d'effectuer l'ensemble des opérations à la suite, sans manipulation excessive des verres entre les étapes.

15 Un autre intérêt du dépôt sous vide est d'éviter tout problème de mouillabilité dans le cas où la couche fine sur laquelle on vient déposer la couche protectrice présente des propriétés hydrophobes et/ou oléophobes.

20 La couche protectrice est, de préférence, constituée de tout matériau permettant d'élever l'énergie de surface du verre à propriétés hydrophobe et/ou oléophobe et susceptible d'être éliminée lors d'une opération ultérieure subséquente à l'étape de débordage. (Débordage : usinage de la tranche ou périphérie du verre de façon à le conformer aux dimensions requises pour adapter le verre à la monture de lunette dans laquelle il est destiné à prendre place).

25 Le procédé de l'invention peut s'appliquer également à des verres ayant déjà subi une étape de débordage dont une face comporte une fine couche extérieure organique et minérale, de préférence hydrophobe et/ou oléophobe.

30 On a représenté figure 1 une machine sous vide 1 pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention. Cette machine, classique, comporte une enceinte à vide 10 dans laquelle se trouve un carrousel 11 pourvu d'ouvertures circulaires 12 destinées à recevoir les verres à traiter, un dispositif de bombardement par des espèces énergétiques et/ou réactives 13, par exemple un canon à ions, un premier dispositif d'évaporation de matériaux 14 tel que, par exemple, un canon à électrons comportant un creuset central pour contenir des matériaux à évaporer et un second dispositif d'évaporation de matériaux 15, par exemple un dispositif à effet Joule.

Des dispositifs 16, 17, 18, tels que des débitmètres massiques, sont également prévus pour introduire des gaz appropriés tels que l'argon et l'oxygène, dans le dispositif de bombardement, et tel que l'oxygène, dans l'enceinte 10 de la machine, à partir de sources extérieures (non représentées).

5 Comme le montre la figure 1, la dégradation de la face arrière des verres intervient principalement au niveau de la couronne extérieure 11a du carrousel 11 et tout particulièrement dans la zone quadrillée A.

La figure 2 représente schématiquement le détail du montage d'un verre précalibré 20. Ce verre précalibré 20 est maintenu par une pièce intermédiaire 21, adaptée à la forme de verre précalibré, dans le cas présent un ressort ouvert de forme triangulaire maintenant le verre précalibré par pincement entre ses branches. Cette pièce intermédiaire 21 est elle-même maintenue par ses trois sommets dans la bague de maintien classique 22 utilisée pour maintenir des verres ronds dans les ouvertures 12 du carrousel 11.

15 Le procédé de l'invention peut être, à titre d'exemple, mis en œuvre en utilisant la machine de la figure 1 de la manière suivante :

Les verres à traiter sont placés dans les ouvertures 12 du carrousel 11, par exemple avec leurs faces concaves exposées aux dispositifs d'évaporation 14, 15 et au canon à ions 13.

20 On procède alors, de manière classique, à l'activation de la surface concave des verres par bombardement ionique, puis on procède au dépôt classique, sous vide, par exemple d'un revêtement multicouches anti-reflets au moyen du dispositif d'évaporation 14, puis une couche mince extérieure de revêtement hydrophobe et/ou oléophobe, par exemple au moyen du dispositif à effet Joule.

Selon l'invention, on procède alors au dépôt de la couche de protection temporaire extérieure, par exemple au moyen du dispositif d'évaporation 14.

30 Les verres sont alors retournés et on peut alors traiter de manière identique la face convexe sans risque de dégradation de la couche mince extérieure hydrophobe/oléophobe de la face concave.

Après récupération et éventuellement débordage des verres, les couches de protection temporaires sont éliminées.

35 Si la couche protectrice est en matériau augmentant l'énergie de surface de la couche extérieure, on peut la conserver pour favoriser le glantage du verre lors de l'opération de débordage.

L'étape d'élimination de la couche protectrice temporaire peut être effectuée soit en milieu liquide, soit par essuyage à sec, soit encore par une mise en œuvre successive de ces deux moyens ou encore par pelage dans le cas d'une bicouche, en particulier une bicouche comprenant une première  
 5 couche de nature minérale et une seconde couche de nature organique comme décrit précédemment.

L'étape d'élimination en milieu liquide est de préférence effectué par une solution acide, en particulier une solution d'acide orthophosphorique, à des molarités pouvant varier de 0,01 à 1 N.

10 La solution acide peut également comprendre des agents tensio-actifs, anioniques, cationiques, ou amphotères.

La température à laquelle est menée l'étape d'élimination est variable, mais généralement, on procède à température ambiante.

L'élimination de la couche protectrice temporaire peut également être  
 15 favorisée par action mécanique, préférentiellement par utilisation d'ultrasons.

En général, après traitement avec le milieu liquide tel que la solution acide, l'essuyage à sec ou la combinaison des deux, l'étape d'élimination comprend une étape de nettoyage par une solution aqueuse de pH  
 sensiblement égal à 7.

20 A la fin de l'étape d'élimination de la couche protectrice temporaire, le verre présente des caractéristiques optiques et de surface du même ordre, voire quasiment identiques à celles du verre initial, comportant le revêtement hydrophobe et/ou oléophobe.

Les verres comportant une couche protectrice temporaire en matière  
 25 minérale, peuvent faire l'objet de marquages au moyen d'encre diverses, communément utilisées par l'homme de l'art, pour les verres progressifs.

Bien que le procédé soit décrit plus particulièrement dans le cas d'un dépôt des couches de l'anti-reflets par évaporation classique, l'utilisation d'une couche protectrice temporaire peut être avantageusement utilisée dans le  
 30 cas d'autres procédés de dépôt tels que les procédés de dépôt par pulvérisation cathodique (« Sputtering »), pour lesquels les énergies des particules déposées varient de 10 à 40 eV, sous des pressions de  $10^{-1}$  à  $10^{-3}$  mbars, et les procédés de réaction chimique en phase vapeur assistés par plasma, pour lesquels l'énergie des particules varie de 1 à 10 eV sous des pressions de  $10^{-1}$  à  $10^{-3}$   
 35 mbars.

Comme exemple classique de réactions chimiques en phase vapeur assistées par plasma, on peut citer les réactions suivantes :

TEOS + O<sub>2</sub> → SiO<sub>2</sub> + résidus gazeux éliminés par pompage

5 Ti(OiPr)<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> → TiO<sub>2</sub> + résidus gazeux éliminés par pompage

TEOS : tétraéthoxysilane Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>

Ti(OiPr)<sub>4</sub> : isopropoxyde de titane (IV) Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>

La décomposition des précurseurs par le plasma et la présence d'oxygène conduisent à des espèces ioniques ou radicalaires telles que O<sup>-</sup> ou (O<sub>2</sub>)<sup>+</sup> susceptibles de dégrader la fine couche extérieure.

### Exemple 1

Les dépôts sont effectués sur des substrats qui sont des verres ophtalmiques à base de CR39®, comportant, sur leurs deux faces, un revêtement anti-abrasion de type polysiloxane correspondant à l'exemple 3 de la demande de brevet EP614957. Les verres sont lavés dans une cuve de nettoyage avec ultra sons, étuvés pendant 3 heures minimum à une température de 100°C. Ils sont alors prêts à être traités.

20 On traite deux types de verres différents :

- des verres ronds,
- des verres précalibrés tels que représentés en figure 2.

#### 25 1.1 Préparation de verres comportant un revêtement antireflets et hydrophobe/oléophobe

La machine de traitement sous vide utilisée est une machine Balzers BAK760 équipée d'un canon à électrons, d'un canon à ions de type « end-Hall » Mark2 Commonwealth et d'une source d'évaporation à effet Joule.

Les verres sont placés sur le carrousel, la face concave exposée vers les sources d'évaporation et le canon à ions.

Les verres ronds sont disposés sur la couronne extérieure du carrousel (dans la zone la plus sensible aux traitements) et en partie centrale du carrousel.

Les verres précalibrés sont aussi disposés à la fois sur la couronne extérieure et dans la partie centrale du carrousel.

On effectue un tirage au vide jusqu'à l'obtention d'un vide secondaire.

On active la surface des substrats en la bombardant par un faisceau d'ions argon et oxygène (Ar et O<sub>2</sub>) à l'aide du canon à ions de type "end-Hall" modèle Mark2 de Commonwealth. On règle le canon de façon à ce que l'énergie des ions soit de 80 eV, et la densité de courant au niveau du substrat dans l'axe du canon soit de 40 à 70 microampères par cm<sup>2</sup>. Les substrats sont exposés au bombardement ionique pendant 1 minute.

Ensuite, après interruption du bombardement ionique, on procède à une évaporation successive, avec le canon à électrons, de 4 couches optiques anti-reflets haut indice(HI), bas indice(BI), HI, BI : ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>.

Finalement, on dépose une couche de revêtement hydrophobe et oléophobe par évaporation d'un produit de marque OPTOOL DSX (composé comprenant des motifs perfluoropropylène), commercialisé par la société DAIKIN.

Une quantité déterminée d'Optool DSX est placée dans une capsule en cuivre de diamètre 18 mm, elle-même disposée dans un creuset à effet joule (creuset tantale).

On dépose par évaporation une épaisseur de 2 nm de revêtement hydrophobe et oléophobe.

Le contrôle de l'épaisseur déposée est effectué par balance à quartz.

### 1.2 Dépôt de la couche protectrice temporaire

25

On procède ensuite à l'évaporation de la couche de protection.

Le matériau déposé est un composé de formule MgF<sub>2</sub>, de granulométrie 1-2,5 mm, commercialisé par la Société Merck.

L'évaporation est effectuée au canon à électrons.

L'épaisseur physique déposée est de 20 nm, à une vitesse de dépôt de 0,52 nm/s.

30

Le contrôle de l'épaisseur déposée est effectuée par balance à quartz.

Ensuite, on procède au réchauffage de l'enceinte et remise à l'atmosphère de la chambre de traitement.

Les verres sont alors retournés et leur face convexe orientée vers la zone de traitement. La face convexe est traitée de manière identique à la face concave (en reproduisant les étapes 1.1 et 1.2 ci dessus).

La couche temporaire de  $MgF_2$  déposée sur la face convexe, en dernière étape, a alors pour but d'augmenter l'énergie de surface de la face convexe afin de pouvoir y effectuer une opération de glantage, c'est à dire de positionnement sur ladite face d'un moyen de maintien ou gland, qui servira à maintenir le verre pendant l'opération finale d'usinage de la périphérie du verre (débordage), pour l'adapter aux formes de la monture.

Les verres sont débordés au moyen d'une meuleuse et enfin montés dans la monture.

### 1.3 Elimination de la couche temporaire

Les verres sont essuyés, au moyen d'un chiffon de coton usuel pour éliminer la couche protectrice temporaire. Les valeurs colorimétriques après élimination de la couche de  $MgF_2$  sont identiques à celles du traitement sans  $MgF_2$  : la couche de  $MgF_2$  et son opération d'élimination ne modifient pas les caractéristiques colorimétriques du traitement anti-reflets.

### Exemple 2

Les substrats sont des verres ophtalmiques CR39® vernis identiques à ceux utilisés dans l'exemple 1. Ils sont lavés dans une cuve de nettoyage avec ultra sons, puis étuvés pendant 3 heures minimum à une température de 100°C.

### 2.1 Préparation de verres comportant un revêtement hydrophobe et oléophobe

On utilise une machine de traitement sous vide Leybold LH1104 équipée d'un canon à électrons, d'un canon à ions Mark2 et d'une source d'évaporation à effet Joule.

Les verres sont placés sur le carrousel, la face concave exposée vers les sources d'évaporation et le canon à ions.



Les verres ronds sont disposés à la fois sur la couronne extérieure du carrousel (dans la zone la plus sensible aux traitements), et dans la partie centrale du carrousel.

5 Les verres précalibrés sont aussi disposés à la fois sur la couronne extérieure et dans la partie centrale du carrousel.

On effectue un tirage au vide jusqu'à l'obtention d'un vide secondaire.

Ensuite, on effectue une évaporation successive, par chauffage de la source avec le canon à électrons, de 4 couches optiques anti-reflets haut indice(HI), bas indice(BI), HI, BI :  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ .

10 La 3<sup>ème</sup> couche de  $ZrO_2$  est évaporée avec assistance ionique (IAD) pour améliorer sa densification. Le canon à ions est mis en route en même temps que le canon à électrons. Un matériau  $ZrO_2$  d'OPTRON est évaporé en présence d'un flux d'ions Oxygène. Le canon à ions est réglé de façon à ce que l'énergie des ions soit de 120 eV et la densité du courant au niveau du substrat, 15 dans l'axe du canon à ions soit de 50 à 70 microampères par  $cm^2$ .

Ensuite, on dépose un revêtement hydrophobe et oléophobe, par évaporation par effet Joule, d'un produit de marque OPTOOL DSX (composé comprenant des motifs perfluoropropylène), commercialisé par la société Daikin.

20 Le produit, sous forme liquide, est versé dans une capsule en cuivre de diamètre 18 mm. Celle-ci est ensuite placée dans un creuset à effet joule (creuset tantale).

On dépose par évaporation une épaisseur de 2 nm de revêtement hydrophobe et oléophobe.

25 Le contrôle de l'épaisseur déposée est effectué par balance à quartz.

## 2.2 Dépôt de la couche protectrice temporaire

30 La couche temporaire est déposée en suivant le même mode opératoire que lors de l'étape 1.2 ci-dessus.

Les verres sont ensuite retournés, la face convexe est orientée vers la zone de traitement, puis est traitée de manière identique à la face concave, en reproduisant les étapes 2.1 et 2.2 ci-dessus.

Les verres sont débordés et enfin montés dans la monture.

### 2.3 Elimination de la couche temporaire

On procède de la même façon qu'à l'étape 1.3 ci-dessus.

#### 5      Exemple comparatif 1

On reproduit à l'identique l'exemple 1 mais sans les étapes de dépôt puis d'élimination de la couche temporaire de  $MgF_2$  (étapes 1.2 et 1.3).

#### 10     Exemple comparatif 2

On reproduit à l'identique l'exemple 2 mais sans les étapes de dépôt puis d'élimination de la couche temporaire de  $MgF_2$  (étapes 2.2 et 2.3)

15     Les verres obtenus dans les différents exemples sont soumis au test de l'huile.

#### Descriptif du test de l'huile.

Le manipulateur dépose une goutte d'huile, disponible commercialement sous la marque « 3 en 1 » auprès de la Société WD40, sur la surface concave ou convexe du verre à tester à l'aide d'une pipette et incline le  
20     verre de manière à ce que la goutte s'écoule sur la surface sous l'effet de son poids.

Les résultats s'interprètent de la façon suivante :

#### 25     Test bon :

L'huile ne mouille pas mais se rétracte. La trace est discontinue.

C'est ce que l'on obtient si l'énergie de surface du traitement est très faible, par exemple, pour une couche hydrophobe et oléophobe obtenue à partir du traitement Optool DSX.

30

#### Test mauvais :

L'huile mouille. La trace est continue et bien nette.

C'est ce que l'on obtient si le revêtement hydrophobe et oléophobe a été dégradé pendant le traitement de la 2<sup>ème</sup> face.

Ce test est très sélectif et permet de mettre en évidence une très faible augmentation de l'énergie de surface .

L'aspect de la trace d'huile est représenté à la figure 3. Les résultats sont récapitulés dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU RECAPICULATIF DES RESULTATS

	Etape pendant laquelle la dégradation a lieu	Test de l'huile sur la face CC(1 <sup>ère</sup> face traitée) <u>après élimination de la couche protectrice</u> <u>MgF<sub>2</sub></u>			Test de l'huile sur la face CC (1 <sup>ère</sup> face traitée) sans couche protectrice MgF <sub>2</sub>		
		verre rond		verre précalibré	verre rond		Verre précalibré
		Couronne milieu	Couronne extérieure	Toutes couronnes	Couronne milieu	Couronne extérieure	Toutes couronnes
ex1		Bon	Bon	Bon			
c-ex1	IPC				Bon	Mauvais	Mauvais
ex2		Bon	Bon	Bon			
c-ex2	IAD				Mauvais	Mauvais	Mauvais

Face CC : face concave

### REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement d'un verre ophtalmique comportant deux faces principales dont une première face comporte une fine couche extérieure, organique ou minérale, comprenant :

- au moins une étape de traitement de la seconde face du verre par des espèces énergétiques et/ou réactives, capables d'effectuer une attaque physique et/ou une modification chimique de surface,
- optionnellement, au moins une ou plusieurs étapes de dépôt de couches minérales ou organiques effectuées concomitamment ou postérieurement à l'étape de traitement par lesdites espèces énergétiques et/ou réactives,
- caractérisé en ce que, avant l'étape de traitement par des espèces énergétiques et/ou réactives, on procède au dépôt d'une couche protectrice temporaire sur la fine couche extérieure organique ou minérale.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la fine couche extérieure a une épaisseur inférieure à 30 nm, de préférence de 1 à 20 nm, et mieux de 1 à 10 nm.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la fine couche extérieure est une couche de matériau organique.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la fine couche extérieure est une couche hydrophobe et/ou oléophobe.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la fine couche extérieure est déposée sur un revêtement anti-reflets multicouches.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la couche de protection temporaire a une épaisseur de 5 à 200 nm.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la couche de protection temporaire est continue.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la couche de protection temporaire est constituée d'un fluorure ou

d'un mélange de fluorures métalliques, d'un oxyde ou d'un mélange d'oxydes métalliques.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le fluorure métallique est  $MgF_2$ ,  $LaF_3$ ,  $CeF_3$ .

10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'oxyde métallique est  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  ou l'oxyde de praséodyme et le mélange d'oxydes métalliques est un mélange d'alumine et d'oxyde de praséodyme.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la couche de protection temporaire est une couche de polytétrafluoroéthylène.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la première face du verre est une face concave.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le verre ophtalmique est un verre précalibré, ou débordé.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'énergie des espèces énergétiques est de 1 à 150 eV, de préférence 10 à 150 eV et mieux 40 à 150 eV.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que l'étape de traitement par des espèces énergétiques et/ou réactives est un bombardement ionique.

16. Verre précalibré dont au moins une des faces comprend une fine couche extérieure organique ou minérale revêtue d'une couche protectrice temporaire.

1/2

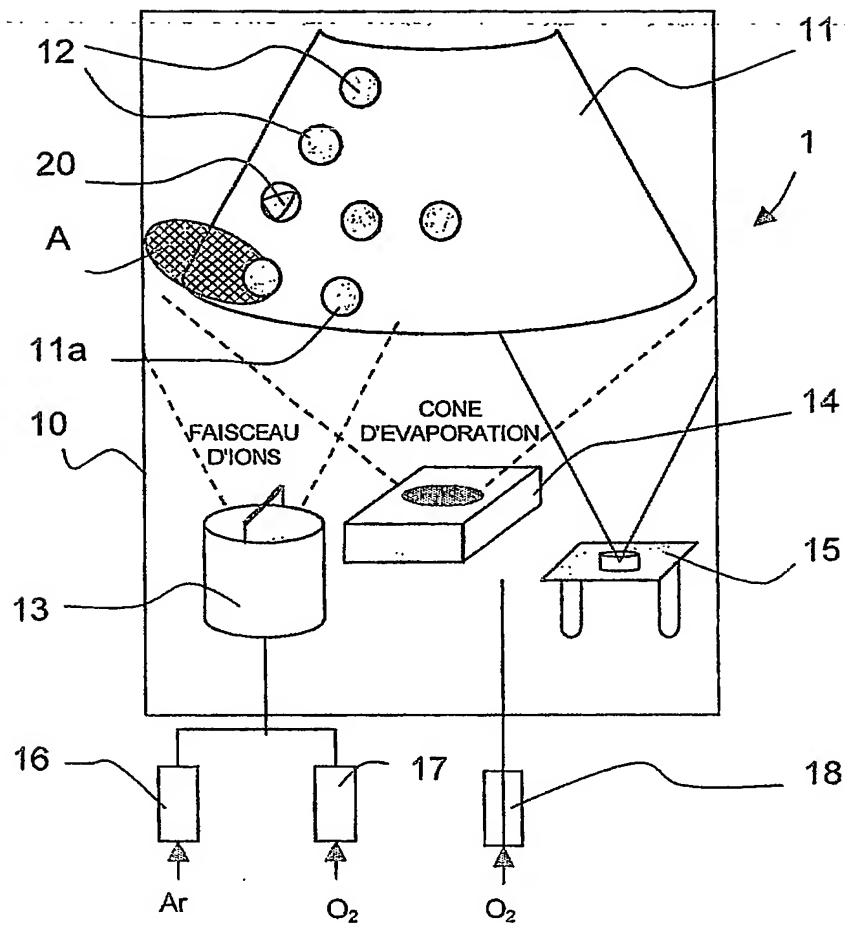


FIGURE 1

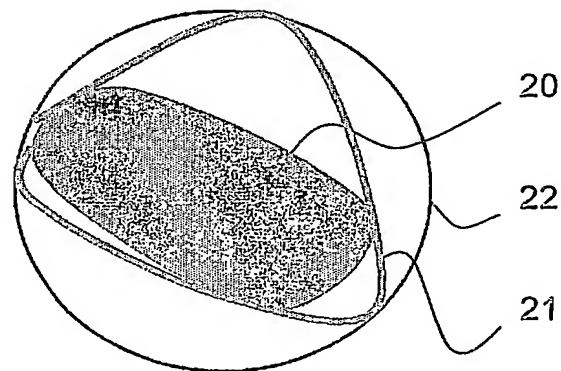
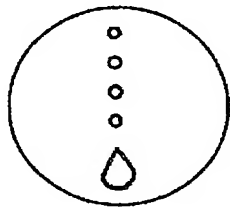


FIGURE 2

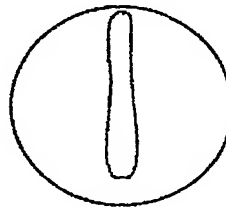
2/2

TEST DE L'HUILE SUR UN  
TRAITEMENT  
HYDROPHOBE/OLEOPHOBE  
CORRECT



BON

TEST DE L'HUILE SUR UN  
TRAITEMENT  
HYDROPHOBE/OLEOPHOBE  
DEGRADE (PAR EXEMPLE  
PENDANT L'IPC OU L'IAD DE LA 2<sup>ème</sup>  
FACE)



MAUVAIS

FIGURE 3






## BREVET D'INVENTION

## Désignation de l'inventeur

Vos références pour ce dossier	FR64547N
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	0200388
TITRE DE L'INVENTION	
	PROCEDE DE TRAITEMENT D'UN VERRE OPHTALMIQUE
LE(S) DEMANDEUR(S) OU LE(S) MANDATAIRE(S):	Alain CATHERINE

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S):	
Inventeur 1	
Nom	LACAN
Prénoms	Pascale
Rue	18, rue Amelot
Code postal et ville	75011 PARIS
Société d'appartenance	
Inventeur 2	
Nom	CONTE
Prénoms	Dominique
Rue	99, rue des Clefmonts
Code postal et ville	52100 SAINT DIZIER
Société d'appartenance	

DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE	
Signé par:	Alain CATHERINE 
Date	14 janv. 2002

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.